

***IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE***

Applicant: Mitsuo NARITA et al.  
Title: ZINC CHLORIDE-LOADED SUPPORT AND METHOD FOR  
PRODUCING THE SAME  
Appl. No.: UNKNOWN  
Filing Date: 11/18/2003  
Examiner: UNKNOWN  
Art Unit: UNKNOWN

**CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY**

Commissioner for Patents  
PO Box 1450  
Alexandria, Virginia 22313-1450

Sir:

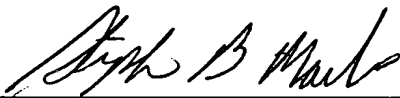
The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

In support of this claim, filed herewith is a certified copy of said original foreign application:

- Patent Application No. JP 2002-336122 filed 11/20/2002.

Respectfully submitted,

Date Nov. 18, 2003

By 

FOLEY & LARDNER  
Customer Number: 22428  
Telephone: (202) 672-5569  
Facsimile: (202) 672-5399

Stephen B. Maebius  
Attorney for Applicant  
Registration No. 35,264

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed is a true copy  
of the following application as filed with this Office.

Date of Application: November 20, 2002

Application Number: Japanese Patent Application  
No. 2002-336122

Applicant(s): SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.

August 22, 2003

Commissioner,  
Patent Office Yasuo IMAI  
(seal)

Certificate No. 2003-3068944

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年 1 1 月 2 0 日  
Date of Application:

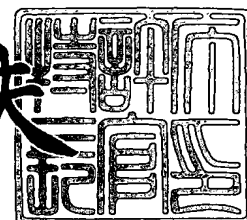
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 3 3 6 1 2 2  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 2 - 3 3 6 1 2 2 ]

出      願      人                      信越化学工業株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    8 月 2 2 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 8 9 4 4

【書類名】 特許願

【整理番号】 P021269

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 B01J 27/138  
C07B 61/00300

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 番地の 1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内

【氏名】 成田 光男

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 番地の 1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内

【氏名】 田畑 正樹

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 番地の 1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内

【氏名】 早川 和久

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100099623

【弁理士】

【氏名又は名称】 奥山 尚一

【選任した代理人】

【識別番号】 100096769

【弁理士】

【氏名又は名称】 有原 幸一

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100107319

【弁理士】

【氏名又は名称】 松島 鉄男

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100114591

【弁理士】

【氏名又は名称】 河村 英文

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 086473

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0002048

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 塩化亜鉛担持体の製造方法及び塩化亜鉛担持体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固形担持体に塩化亜鉛を担持させる塩化亜鉛担持体の製造方法において、固形担持体と酸化亜鉛の混合物を塩化水素含有水蒸気又は塩化水素ガスに接触させて、該酸化亜鉛を塩化亜鉛に化学変化させて製造することを特徴とする塩化亜鉛担持体の製造方法。

【請求項 2】 上記酸化亜鉛が、粉末状である請求項 1 に記載の塩化亜鉛担持体の製造方法。

【請求項 3】 上記酸化亜鉛を塩化亜鉛に化学変化させる工程が、該塩化亜鉛担持体を使用する容器の中で行われる請求項 1 又は請求項 2 に記載の塩化亜鉛担持体の製造方法。

【請求項 4】 上記固形担持体が、活性炭と、セラミックと、シリカゲルとからなる一群から選ばれる請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の塩化亜鉛担持体の製造方法。

【請求項 5】 請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の塩化亜鉛担持体の製造方法により製造された塩化亜鉛担持体。

【請求項 6】 請求項 5 に記載の塩化亜鉛担持体を含んでなる触媒。

【請求項 7】 アルコール及び／又はエーテルと、ハロゲン化水素とを用いるハロゲン化アルキルの製造方法において、請求項 5 に記載の塩化亜鉛担持体を反応触媒として用いることを特徴とするハロゲン化アルキルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、塩化亜鉛を固体に担持させた塩化亜鉛担持体の製造方法及び塩化亜鉛担持体に関する。本発明の塩化亜鉛担持体は、好ましくは触媒として、例えば、アルコールやエーテルとハロゲン化水素とからのハロゲン化アルキルを生成する場合、塩化水素とホルムアルデヒドを用いるクロルホルミル反応の場合、エチレン列炭化水素の重合の場合、又は重質タールの高圧水素化分解の場合等に有効

に作用する。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

塩化亜鉛触媒は、アルコールやエーテルとハロゲン化水素とからのハロゲン化アルキルの製造、塩化水素とホルムアルデヒドを用いるクロルホルミル反応、さらにはエチレン列炭化水素の重合、重質タールの高圧水素化分解等に利用される。塩化亜鉛の水溶液に、これらの反応に供する原料物質を液状又はガス状で反応に必要な温度、適正濃度で吹き込み触媒と接触反応させる方法がとられたり、固体の担持体に担持させて使用することが行われている。例えば、特許文献1には、担持体として活性炭を用い活性炭上の塩化亜鉛にジメチルエーテルと塩化水素とを接触させて、塩化メチルを得る方法が記載されている。実際に活性炭に塩化亜鉛を担持させる場合には、常温で固形の塩化亜鉛を水溶液とし、これに活性炭や固形材料を浸漬させた後、塩化亜鉛水溶液を担持体の固体表面、又は多孔部分に吸着して含浸させて、吸着しない塩化亜鉛水溶液を取り除く。その後、必要により余分な水分を加熱によって蒸発させ、反応に適当な量の塩化亜鉛を担持固体の表面に付着させた担持体を得る。また、固形の担持体を流動層ないは、転動装置の中で流動させつつ、塩化亜鉛の水溶液をスプレー又は滴下混合した後、必要により余分な水分を加熱により蒸発させて、塩化亜鉛を担持固体の表面に付着させた担持体を得ていた。

#### 【0003】

##### 【特許文献1】

特開昭56-27524号公報

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

従来の塩化亜鉛触媒の担持方法では、強酸性、毒性の塩化亜鉛水溶液の調製が必須となり、触媒の調製後に不要となった水溶液の廃棄において中和処理が必要となるだけでなく、中和して生じた塩類の処理も必要となることがある。塩化亜鉛水溶液として担持体表面に吸着した後、必要に加熱して熱処理し、触媒を作用させる反応管に挿入するか、あるいは加熱前に挿入した後、反応管を加熱して不

要な水分を除去する作業が必要となる場合がある。この時加熱温度によっては、強酸性、強腐食性の水溶液が反応管を腐食したりする問題が生じることがあった。

また、触媒調製時及び調製後の触媒の保管、運搬、反応器への充填の時等、有毒な塩化亜鉛を取り扱わざるを得ず、作業従事者の健康を害する恐れがあった。

更に、塩化亜鉛は潮解性が強いため、触媒調製用の塩化亜鉛及び調製後の塩化亜鉛含有触媒を保管している間に潮解により劣化し性能が低下する問題があり、保管時は密閉したり乾燥した室に保管する等、特別な配慮が必要だった。

一方、調製した塩化亜鉛担持体は比表面積が著しく低下したものであり、これにガス等を接触させて用いる場合、接触効率が悪く、満足のゆくものではなかった。

#### 【0005】

本発明では、このような塩化亜鉛の水溶液を使って固形担持の塩化亜鉛を付着させる方法で発生する、不要となる塩化亜鉛水溶液の処理による環境破壊や、反応装置の腐食の問題、作業従事者の健康への影響、潮解による塩化亜鉛の劣化、比表面積の低下を解決することにある。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記の課題に対して鋭意検討した結果、酸化亜鉛を予め固形担持体と混合し、担持体の表面に酸化亜鉛を付着させた後、これを反応を行う反応管等の反応装置の中に挿入した後、反応装置内に、好ましくは塩酸をその沸点以上に加熱してガス化した塩化水素を含む水蒸気又は塩化水素ガスを吹き込んで反応管又は反応器の中で酸化亜鉛を塩化亜鉛に変化させて、塩化亜鉛が表面に担持した塩化亜鉛担持体が調製しうることを見出し、本発明を完成した。

#### 【0007】

本発明は、固形担持体に塩化亜鉛を担持させる方法において、固形担持体と酸化亜鉛の混合物を塩化水素ガス含有水蒸気又は塩化水素ガスに接触させて、酸化亜鉛を塩化亜鉛に化学変化させて製造することを特徴とする塩化亜鉛担持体の製造方法と、当該製造方法により製造された塩化亜鉛担持体を提供する。



また、本発明は、好ましくは、アルコール及び／又はエーテルと、ハロゲン化水素とを用いるハロゲン化アルキルの製造方法において、塩化亜鉛担持体を反応触媒として用いることを特徴とするハロゲン化アルキルの製造方法を提供する。

#### 【0008】

##### 【発明の実施の形態】

酸化亜鉛と固形担持体の混合方法は、担持体粒子と粉末状の酸化亜鉛を転動混合装置等の混合機に入れ混合する方法、酸化亜鉛を水又は有機溶剤等の液体に分散させたものに担持体粒子を浸漬後、濾過し、必要により余分な水又は有機溶剤を加熱により蒸発させる方法、固形の担持体を流動層又は転動装置の中で流動させつつ、酸化亜鉛を水、有機溶剤等の液体に分散させたものをスプレー又は滴下混合した後、必要により余分な水、有機溶剤を加熱により蒸発させる方法が挙げられる。なお、特別な理由がない限り、担持体粒子と粉末状の酸化亜鉛を混合する方法が、後の乾燥工程を省略することができるため有利である。その際、酸化亜鉛粒子や担持体粒子の舞い上がりを防止するため水等の液体を少量添加することができる。また、窒素ガス等の不活性ガス中で行うことが可能である。

#### 【0009】

本発明で用いる酸化亜鉛は、粉末状であることが好ましい。酸化亜鉛の粉体としては、粒度的には特に限定されないが、平均径にして $0.01 \sim 80 \mu\text{m}$ 、特に $0.3 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 程度が好ましい。この粒径より細かいと凝集性が高く、また粗いと付着性が悪くなって担持固体との混合において表面に酸化亜鉛粉体が付着しづらくなる場合がある。

#### 【0010】

本発明で使用される固形の担持体としては、後に塩化水素を含む蒸気成分又は塩化水素を接触させることから、このような強酸物に対して耐食性の良いものを選定される。また、触媒として反応を行う際に加熱されることが多いので、加熱に対しても耐性のあるものが望ましい。

具体例としては、活性炭あるいはアルミナ、ジルコニア、マグネシア等の酸化物セラミック、窒化硅素や炭化硅素等の非酸化物セラミック、シリカゲル等が、好ましい。また、これらの担持体は、表面が平滑であるよりは、多孔となってい

て、表面積が高いものが好ましい。

#### 【0 0 1 1】

これらの固形担持体の粒度としては、使用する酸化亜鉛よりも粒径が大きいことが必要であり、平均粒径 0.1 ～ 2 0 mm 程度の球状又は米俵状のペレット形態が好ましい。

#### 【0 0 1 2】

これらの担持体と粉末酸化亜鉛との混合量は、目的とする触媒の使用反応系の活性が好ましい程度となるように適宜選択されるが、通常混合しうる範囲として酸化亜鉛/担持体のかさ容積（粒子層の充填容積）の比率で 5 ～ 7 0 % 程度が好ましい。

#### 【0 0 1 3】

酸化亜鉛と固形担持体との混合は、固形担持体や酸化亜鉛が変質しない、温度と圧力下で行われるべきであり、常温、大気圧において行うのが操作が簡便で容易である。

#### 【0 0 1 4】

酸化亜鉛と固形担持体との混合物は、酸化亜鉛を塩化亜鉛に化学変化させる反応を行うべき反応場、例えば、反応管又は反応器の中に挿入される。挿入方法は、専用のロートや粉体輸送装置によって行うことができる。酸化亜鉛と固形担持体との混合物を挿入する反応器や反応管の材質は、挿入後に塩化水素を含む蒸気や塩化水素ガスが吹き込まれても、極力腐食が進みにくいものを使用することが望ましい。具体的には、不浸透性黒鉛材、樹脂ライニング材、ガラスライニング材、タンタル材、ハステロイ材、ステンレス材、カーボンスチール等を用いることができる。

#### 【0 0 1 5】

酸化亜鉛を塩化亜鉛に化学変化させる工程は、生成された塩化亜鉛担持体を使用する容器の中で行われることが好ましい。具体的には、酸化亜鉛と固形担持体との混合物を、調製後の塩化亜鉛担持体を使用する反応器に挿入し、その中で塩化水素を含む蒸気に接触させ、塩化亜鉛担持体を調製するのが特に好ましい。なぜなら、塩化亜鉛担持体を調製するための専用の反応器が不要になると、調製

した塩化亜鉛担持体を使用する反応器へ移し替える必要がないので、有毒な塩化亜鉛又は塩化亜鉛担持体を移動、保管その他取り扱う必要がなく、また、移動、保管中に塩化亜鉛が潮解により劣化することがなくなるからである。

#### 【0 0 1 6】

反応器や反応管に流す塩化水素を含む蒸気は、予め 1 0 ～ 5 0 重量% 好ましくは、2 0 ～ 4 0 重量%の濃度の塩化水素水溶液から調製されるものを使用するのが望ましい。塩化水素ガスを使用しても塩化亜鉛との反応において水分が発生するため、反応は進行するが、塩化亜鉛の生成熱の除去がしにくくなる事もあり、塩化水素の水溶液から調製される塩化水素を含む水蒸気を使用するのが好ましい。この塩化水素ガス又は塩化水素を含む水蒸気を酸化亜鉛担持固体が入った反応器に導入する温度については、円滑な反応がおき、かつ反応器を腐食させない合理的な温度として塩化水素溶液の沸点より高い温度が好ましく、塩化水素溶液の沸点から相対的に 3 0 ～ 6 0 ℃高い温度、特に 1 0 5 ～ 2 0 0 ℃が好ましい。

また、導入する時の圧力は高い圧力であると、塩化水素水溶液の沸点温度が高くなることから、この温度を高い温度に設定する必要が生じるので、好ましくはない。

#### 【0 0 1 7】

塩化水素ガス含有の水蒸気又は塩化水素ガスを用いる場合は、温度上昇防止のため窒素ガス等の希釈用ガスを用いることができる。濃度は、温度の状況により調節されるが、希釈後の塩化水素ガスの体積比率が 2 ～ 1 0 0 %となるようにすることが好ましい。

#### 【0 0 1 8】

酸化亜鉛と担持固体の混合物を挿入した反応管又は反応装置は、予め挿入する塩化水素ガスを含む水蒸気温度より幾分高めに設定し、反応器内で塩酸が結露しないようにすることが好ましい。具体的には 1 7 0 ～ 2 5 0 ℃が好ましい。

塩化水素ガスを直接用いる場合は、温度上昇の防止を考慮して 1 1 0 ～ 2 5 0 ℃が好ましい。

#### 【0 0 1 9】

塩化水素の好ましい使用量は、酸化亜鉛を塩化亜鉛に化学変化させるのに必要

なストイキオメトリックな量に対して 1.0 から 1.2 倍のモル量である。

反応器の中に塩化水素含有水蒸気を流しながら反応させる場合には、反応容器の出口から出てくる蒸気水分を冷却して生じる液滴の水素イオン濃度 (pH) を測定して反応の終了を確認することができる。例えば、pH 値が 5 ~ 7 付近から 4 以下に下がった時点である。

#### 【0020】

反応器の中は、窒素ガス等の不活性ガスで予め置換しながら行うのが好ましい。高温下に酸素を存在させると可燃性のもの、例えば活性炭が酸化反応により劣化するが、それを防止することができるからである。また、塩化水素含有水蒸気又は塩化水素ガスを挿入する際、窒素ガス等の不活性ガスを同時に挿入することができる。

#### 【0021】

本発明の製造方法を用いて得られる塩化亜鉛担持体の比表面積は、塩化亜鉛水溶液を用いて得られる従来の塩化亜鉛担持体の比表面積よりも大きくなる。

比表面積が大きい理由は定かではないが、塩化亜鉛水溶液を用いる方法は塩化亜鉛分子が担持体の細孔部まで侵入し、細孔入口を閉塞させるのに対し、酸化亜鉛を用いる方法は、酸化亜鉛が固形物として担持体に付着するので、細孔部までは侵入しないためと考えられる。

#### 【0022】

本発明の塩化亜鉛担持体は、好ましくは触媒として、例えば、アルコール及び／又はエーテルとハロゲン化水素を用いてハロゲン化アルキルを生成する場合、塩化水素とホルムアルデヒドを用いるクロルホルミル反応の場合、エチレン列炭化水素の重合の場合、重質タールの高圧水素化分解の場合等に有効に作用する。

#### 【0023】

本発明の塩化亜鉛担持体は、好ましくは、アルコール及び／又はエーテルとハロゲン化水素を用いてハロゲン化アルキルを生成する場合に使用できる。

アルコールとしては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール等が挙げられ、好ましくはメタノールである。

エーテルとしては、ジメチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジエチルエー

テル等が挙げられ、好ましくはジメチルエーテルである。

アルコール及び／又はエーテルとハロゲン化水素を用い塩化亜鉛を触媒とするハロゲン化アルキルの製造方法は、従来の方法と同様な反応条件を使用できるが、例えば、アルコール及び／又はエーテルに対するハロゲン化水素の添加量は、ストイキオメトリックな量に対して 0.5～2.0 倍のモル量、反応温度 170～300℃、反応時間 1～20 秒、反応圧力 0～0.3 MPa ゲージ圧である。本発明の塩化亜鉛担持体の比表面積が大きいいため、触媒量を減少させられるメリットがある。

#### 【0024】

##### 【実施例】

以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

##### 実施例 1

武田薬品社製の直径約 4 mm 長さ約 6 mm の活性炭「商品名：シラサギ」100 kg に対して関東化学社製試薬一級の酸化亜鉛(平均径 0.6  $\mu$ m) 25 kg を 1 m<sup>3</sup> のステンレス製コーン型混合装置に入れ、コーンを 30 rpm で 5 分混合して排出し、酸化亜鉛が混合された活性炭担持混合物を得た。

内径 54 mm、厚み 3.9 mm のカーボンスチール (STPG370-S) 製で長さ 5500 mm の反応管が 15 本取り付けられ、その外側を熱媒オイルを循環できるようにした反応器の中につめ、熱媒を 180℃ として 3 時間放置し、反応器内の温度を 180℃ とした。

窒素ガスを 15 m<sup>3</sup>/min で流した後、20 重量%の塩化水素水溶液をカーボン製の加熱装置中で 180℃ にて加熱し、発生した塩化水素を含む水蒸気を 17 kg/hr で反応器の中に導いた。

反応器の出口から出てくる蒸気水分を 20℃ で冷却して生じる液滴の水素イオン濃度 (pH) を測定し pH 値が 5～7 付近から 4 以下に下がった時点で反応を終了とした。反応器より取り出し後、BET 法にて比表面積を測定したところ、367 m<sup>2</sup>/g だった。

引き続き熱媒温度を 200℃ として塩化水素を含む水蒸気を 180℃ にて吹き

込みながら、ジメチルエーテルガスを 180℃ に加熱してから反応器に引き込み、ジメチルエーテルを 8.2 kg/h r、塩化水素を含む水蒸気を 65.1 kg/h r で吹き込み 排出するガスをガスクロマトグラフで分析したところ、ジメチルエーテル 95% が塩化メチルに転換したガス組成物が得られた。以上から、調製した塩化亜鉛担持固形触媒は、ジメチルエーテルを塩化メチルに転換する触媒となったことがわかる。

#### 【0025】

##### 比較例 1

関東化学社製試薬一級の塩化亜鉛 90 kg を純水 210 kg に溶解して 30 重量% 水溶液とし、これに武田薬品社製の直径約 4 mm 長さ約 6 mm の活性炭「商品名：シラサギ」100 kg を投入し 24 時間放置後濾過し、100℃ にて乾燥させたものを調製した。BET 法にて比表面積を測定したところ、150 m<sup>2</sup>/g だった。

#### 【0026】

##### 【発明の効果】

本発明によれば、塩化亜鉛の固体担持触媒を調製するときに強酸性、毒性の塩化亜鉛の水溶液を用いることなく調製可能であり、触媒の調製後に不要となった塩化亜鉛水溶液の廃棄において中和処理が必要なく、中和して生じた塩類の処理も必要ない。

また、触媒調製時及び調製後の触媒の保管、運搬、反応器への充填のとき等、有毒かつ潮解により劣化しやすい塩化亜鉛を取り扱うことなく、塩化亜鉛担持触媒を調製することができる。酸化亜鉛は人体に対する毒性がほとんどなく、潮解もしないので、取扱は極めて容易であり、調製された担持体は比表面積の大きいものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 塩化亜鉛の水溶液を使って固形担持の塩化亜鉛を付着させる従来の方法で発生する、不要となる塩化亜鉛水溶液の処理による環境破壊や、反応装置の腐食の問題、作業従事者の健康への影響、潮解による塩化亜鉛の劣化、比表面積の低下を解決する。

【解決手段】 固形担持体に塩化亜鉛を担持させる方法において、固形担持体と酸化亜鉛の混合物を塩化水素ガス含有水蒸気又は塩化水素ガスに接触させて、酸化亜鉛を塩化亜鉛に化学変化させて製造することを特徴とする塩化亜鉛担持体の製造方法と、当該製造方法により製造された塩化亜鉛担持体を提供する。また、好ましくは、アルコール及び／又はエーテルと、ハロゲン化水素とを用いるハロゲン化アルキルの製造方法において、塩化亜鉛担持体を反応触媒として用いることを特徴とするハロゲン化アルキルの製造方法を提供する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 3 6 1 2 2
受付番号	5 0 2 0 1 7 5 0 4 5 9
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 4 年 1 1 月 2 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年11月20日
-------	-------------

次頁無



特願 2002-336122

出願人履歴情報

識別番号

[000002060]

1. 変更年月日 1990年 8月22日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都千代田区大手町二丁目6番1号  
氏 名 信越化学工業株式会社
2. 変更年月日 2003年 4月11日  
[変更理由] 名称変更  
住所変更  
住 所 東京都千代田区大手町二丁目6番1号  
氏 名 信越化学工業株式会社